

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年8月8日 (08.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/060579 A1(51) 国際特許分類⁷: B01J 20/20, C01B 31/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00648

(22) 国際出願日: 2002年1月29日 (29.01.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-020452 2001年1月29日 (29.01.2001) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市
本町4丁目1番8号 Saitama (JP). 日本電気株式会社(NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港
区 芝5丁目7番1号 Tokyo (JP). 財団法人 産業創造
研究所 (INSTITUTE OF RESEARCH AND INNOVA-
TION) [JP/JP]; 〒113-0034 東京都 文京区 湯島1丁目
6番8号 Tokyo (JP).

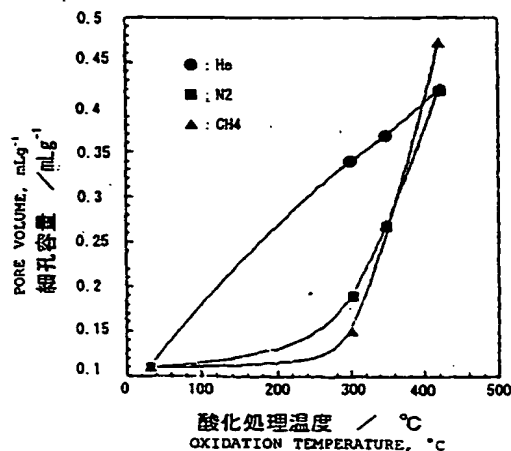
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 飯島 澄男
(IIJIMA, Sumio) [JP/JP]; 〒468-0011 愛知県 名古屋市
天白区平針1-1110-402 Aichi (JP). 湯田坂
雅子 (YUDASAKA, Masako) [JP/JP]; 〒300-2635 茨城
県 つくば市 東光台2-8-3 Ibaraki (JP). 小海 文夫
(KOKAI, Fumio) [JP/JP]; 〒305-0045 茨城県 つくば
市 梅園2-14-27 Ibaraki (JP). 高橋 邦充 (TAKA-
HASHI, Kunimitsu) [JP/JP]; 〒278-0051 千葉県 野田市
七光台344-1 ファミール野田514 Chiba (JP).
糟屋 大介 (KASUYA, Daisuke) [JP/JP]; 〒277-0843 千
葉県 柏市 明原1-7-25-903 Chiba (JP). 金子

[続葉有]

(54) Title: CARBON NANOHORN ADSORBENT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: カーボンナノホーン吸着材とその製造方法

(57) Abstract: A novel carbon nanohorn adsorbent which does not neces-
sitate a high-temperature treatment, is lightweight and chemically stable,
and can selectively adsorb molecules based on the molecular sieve effect;
and a process for producing the adsorbent. The process comprises oxidiz-
ing a single-wall carbon nanohorn aggregate while controlling oxidative
conditions to thereby obtain the carbon nanohorn adsorbent, which have,
in the tubular parts, pores having a regulated diameter.

(57) 要約:

高温処理が不要であり、軽量で化学的に安定であって、分子ふるい効
果により分子を選択吸着することができる新しいカーボンナノホーン吸
着材とその製造方法である。単層カーボンナノホーン集合体を酸化条件
を制御して酸化処理することで、その管状部に細孔が径を制御されて開
口されているカーボンナノホーン吸着材とする。

WO 02/060579 A1

BEST AVAILABLE COPY



克美 (KANEKO, Katsumi) [JP/JP]; 〒299-0117 千葉県 市原市 青葉台 6-25-1 Chiba (JP). 村田 克之 (MURATA, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒273-0003 千葉県 船橋市 宮本 8-33-24-102 Chiba (JP).

(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒150-0042 東京都 渋谷区 宇田川町 37-10 麻仁ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, IN, KR, RU, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

カーボンナノホーン吸着材とその製造方法

5 技術分野

この出願の発明は、カーボンナノホーン吸着材とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、軽量で化学的に安定であって、分子ふるい効果により分子を選択吸着することができる新しいカーボンナノホーン吸着材と、高温での処理が不要なその製造方法
10 に関するものである。

背景技術

従来より一般に広く使用されている炭素質吸着材には、後ろの頁の表
2 に示したように、活性炭、活性繊維、高比表面積活性炭等があり、こ
15 れらの炭素質吸着材に形成されている細孔の形状は、2枚のスラブに挟
まれてなる空間（以下、スリット型とする）であって、そのサイズは広
い範囲に分布している。そのため、使用の目的に合わせて、熱分解法、
賦活法、CVD法、熱修飾法等の方法により、細孔の形状および細孔径
分布を制御するようにしている。しかし、これらの制御法はいずれも6
20 00℃以上の高温での処理が必要であり、たとえばガス賦活法において
は、水蒸気、二酸化炭素、空気等を用いて750～1100℃の高温で
処理するようにしている。しかも、これらのいずれの方法を用いても、
分子サイズレベルで細孔分布を制御することは困難であった。

したがって、従来の炭素質吸着材において分子ふるい効果を発現させ
25 ることは難しく、たとえば分子レベルでの分離を行う場合には、炭素質
吸着材の細孔径による分離ではなく、被吸着分子の種類による吸着速度

の差を利用して行っている。

一方、炭素質吸着材以外の吸着材で、分子サイズ程度の細孔を有し、分子ふるい効果を持つ吸着材としては、ゼオライトが知られている。しかしながら、ゼオライトは、強酸および強アルカリで変質してしまうため化学的安定性に乏しく、しかも密度が高くて重いという欠点がある。

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、軽量で化学的に安定であって、分子ふるい効果により分子を選択吸着することができる新しいカーボンナノホーン吸着材と、高温での処理を必要としないその製造方法を提供することを課題としている。

発明の開示

そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

すなわち、まず第1には、この出願の発明は、単層カーボンナノホーン集合体からなる吸着材であって、単層カーボンナノホーンの壁部および先端部に細孔が径を制御されて開口されていることを特徴とするカーボンナノホーン吸着材を提供する。そして、この出願の発明は、上記の発明について、第2には、細孔径が0.1～3 nmの間で制御されていることを特徴とするカーボンナノホーン吸着材を、第3には、細孔径が0.26～0.525 nmの範囲内に制御されていることを特徴とするカーボンナノホーン吸着材を、第4には、細孔径が0.525～0.92 nmの範囲内に制御されていることを特徴とするカーボンナノホーン吸着材を、第5には、細孔径が0.92 nm以上に制御されていることを特徴とするカーボンナノホーン吸着材を提供する。

また、この出願の発明は、第6には、単層カーボンナノホーン集合体

を酸化条件を制御して酸化処理することで、単層カーボンナノホーンの壁部および先端部に径を制御して細孔を開口することを特徴とするカーボンナノホーン吸着材の製造方法を提供する。さらにこの出願の発明は、上記発明の方法において、第7には、酸化処理条件を、酸素圧力0～7
5 60 Torr、処理温度250～700℃、処理時間0～120分の範囲で制御することを特徴とするカーボンナノホーン吸着材の製造方法を、第8には、酸化処理条件を、酸素圧力760 Torr、処理温度300℃に制御することを特徴とするカーボンナノホーン吸着材の製造方法を、第9には、酸化処理条件を、酸素圧力760 Torr、処理温度
10 350℃に制御することを特徴とするカーボンナノホーン吸着材の製造方法を、第10には、酸化処理条件を、酸素圧力760 Torr、処理温度420℃に制御することを特徴とするカーボンナノホーン吸着材の製造方法を、さらに第11には、酸化処理が、酸化作用を有する酸溶液中での加熱であることを特徴とするカーボンナノホーン吸着材の製造方法
15 を提供する。

図面の簡単な説明

図1は、実施例におけるカーボンナノホーンの選択吸着特性を例示した図である。

20 図2a～dは、それぞれAr、N₂、CH₄、SF₆についてのカーボンナノホーンの等温吸着線を例示した図である。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。
25

この出願の発明者らは、複数の単層カーボンナノホーンが円錐部を外

側にして集合してなるカーボンナノホーン集合体が一切の活性化処理無しで吸着機能を有することを見出し、吸着材等の新しい機能材として利用することを既に提案（特願 2 0 0 0 - 3 5 8 3 6 2）している。このカーボンナノホーンは、管状の単層カーボンナノチューブの一端が円錐状となった形状を有し、その管状部は直径約 2 ～ 3 n m 程度、長さ 3 0 ～ 5 0 n m 程度である。公知のカーボンナノホーン吸着材においては、集合した各々の単層カーボンナノホーンの間に形成される、原子サイズ程度の断面積で長さが 3 0 ～ 4 0 n m 程度の縦長（シリンダー型）の間隙に被吸着物質を吸着させるようにしている。

- 10 そしてこの出願の発明が提供するカーボンナノホーン吸着材は、上記の公知のカーボンナノホーン吸着材において、それぞれの単層カーボンナノホーンの壁部および先端部に、細孔が径を制御されて開口されている。その細孔は、開口過程における条件により、径が 0 . 1 ～ 3 n m 程度の範囲で任意の大きさに制御可能であり、細孔径分布は均一に制御される。
- 15

- 従って、この出願の発明のカーボンナノホーン吸着材は、開口された細孔の径よりも被吸着物質の大きさが小さい場合には、被吸着物質を開口部よりカーボンナノホーン内部に取り込み吸着することができる。カーボンナノホーンの内部空間の全てに被吸着物が吸着されることで、極めて吸着容量の大きい吸着材が実現される。逆に、開口された細孔の径よりも被吸着物質が大きい場合には、被吸着物質はカーボンナノホーンの外部に吸着される。ここで、カーボンナノホーン内部の吸着容量と外部の吸着容量を比較すると内部吸着容量の方が大きいため、このカーボンナノホーン吸着材は、細孔径よりも小さい物質を多量に吸着することができるのである。
- 20
- 25

また、たとえば、細孔の径を制御して、それぞれ異なる径の細孔が開

口されたカーボンナノホーン吸着材をいくつか組み合わせて使用することにより、所望の大きさの分子のみを吸着する吸着材、すなわち分子ふるいが実現される。実際には、これにより、所望の分子のみを選択的に吸着できる吸着材が得られることになる。

- 5 この出願の発明のカーボンナノホーン吸着材は、単層カーボンナノホーン集合体を酸化条件を制御して酸化処理することで得ることができる。

単層カーボンナノホーン集合体は、従来より知られている各種の方法で製造したものを使用することができる。例えば、室温、760 TorrのAr雰囲気中で、触媒無しのグラファイトをターゲットとしたCO₂レーザーアブレーション法等の合成方法によって製造することができる。

- 15 酸化処理は、例えば、雰囲気、処理温度、処理時間等の処理条件を制御して加熱処理すること等が例示される。具体的には、例えば、酸化雰囲気下で加熱すること等が例示される。このような酸化処理における雰囲気は、乾燥酸化雰囲気であることが好ましい。雰囲気ガス中に水分が含まれている場合は昇温時の化学反応性が高められ、湿度の変化により、処理温度を精密に制御することが困難となってしまうために好ましくない。乾燥酸化雰囲気は、たとえば、乾燥酸素ガスや酸素を20%程度含んだ乾燥窒素ガス（不活性ガス）等を使用することで実現できる。乾燥
- 20 酸素ガスおよび乾燥不活性ガスは、各々の成分ガス中の水分を取り除いたものであり、たとえば、一般に各種の高純度ガスとして入手できるもの等を使用することができる。

- 雰囲気圧力は使用するガス種によっても異なるが、例えば、酸素分圧を0～760 torr程度の範囲で調節すること等が例示できる。処理
- 25 温度については、250～700℃程度の範囲で、さらには250～600℃以下といった比較的低温の温度範囲で処理温度を制御することが

できる。このような酸化処理条件における処理時間は、0～120分程度の範囲で調整することができる。

5 以上の酸化処理の条件を様々に制御することによって、カーボンナノホーンの壁部および先端部に、0.1～3nm程度の範囲で任意の大きさの細孔を開口することができる。この酸化処理条件による細孔の大きさの調整について具体的な例を示すと、たとえば、酸化処理条件を、酸素圧力760Torrとし、処理温度を300℃、350℃、420℃に制御することで、それぞれ0.26～0.525nm、0.525～0.92nm、0.92nm以上の大きさの細孔を開口することができる。この場合の処理時間については、カーボンナノホーンの量等によっても変化するため、0～120分程度の範囲で調整することができる。

10 なお、酸化処理は、この例のとおり上記の温度範囲内の一定の温度で保持する一段階処理であってもよいし、または、上記温度範囲内の複数の温度で保持する多段階処理や、上記温度範囲内で処理温度を随時変化させる処理方法等も考慮することができる。

さらには、上記の方法以外にも、硝酸や過酸化水素等の酸化作用を有する酸溶液中で単層カーボンナノホーン集合体を加熱することで酸化処理を施すなどしてもよい。

これによって得られるこの出願の発明のカーボンナノホーン吸着材は、

20 グラファイトが構成単位であるため軽量で化学的に安定である。また、賦活処理等の高温処理を施さずに吸着能を備えるという従来より持ち合わせていた特性に加えて、選択吸着特性や、高効率の分子ふるい機能なども有している。このことは、今まで知られていないカーボンナノホーン吸着材の新たな特性の発見と、化学工業をはじめとする広い分野で有用な新しい機能材料を提供するものとなる。

以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態に

ついてさらに詳しく説明する。

実施例

(実施例 1)

- 5 室温、760 Torr、Ar 雰囲気の反応チャンバー内で回転している $\phi 30 \times 50$ mm のグラファイトターゲットに、波長 $10.6 \mu\text{m}$ の CO_2 レーザーをビーム径 10 mm で照射し、生成物としてのカーボンナノホーンを収集フィルターから回収した。得られたカーボンナノホーンは、複数のカーボンナノチューブが管状部を中心側にし円錐部が角の
- 10 ように表面部に突き出るような構成で集合した、直径 70 nm 程度の球状の単層カーボンナノホーン集合体であった。各々のカーボンナノホーンは、管状部の直径が約 2 ~ 3 nm で、管状部の長さは 30 nm 程度であった。

- このカーボンナノホーンに対して、酸素圧 760 torr、処理温
- 15 度を 300 °C、350 °C、420 °C の 3 通りとして、10 分間の酸化処理を施した。未処理のカーボンナノホーンを NH0 とし、処理後のカーボンナノホーンを処理温度ごとに、NH300、NH350、NH420 とし、比表面積、細孔容量、密度、閉孔容量、細孔形状、細孔径分布を調べた。その結果を表 1 に示した。

20

25

表 1

カーボンナノホーン 吸着材	比表面積 (m^2/g)	細孔容量 (ml/g)	密度 (g/ml)	閉孔容量 (ml/g)	細孔形状	細孔径分布
NH 0	308	0.11	1.25	0.36	管状型	0.26nm 未満
NH 300	330	0.15	1.78	0.12		0.26~0.525nm
NH 350	480	0.24	1.86	0.10		0.525~0.92nm
NH 420	1006	0.47	2.05	0.05		0.92nm 以上

表 1 において、比表面積は、77 K における窒素吸着量の測定により得た値であり、細孔容量は、液体窒素密度を仮定して求めた値である。また、閉孔容量は高圧 He 浮力法により求めた密度と、閉孔の全くない炭素固体（グラファイト）の密度を比較して求めた値である。また、表 2

5 5 素固体（グラファイト）の密度を比較して求めた値である。また、表 2 に、比較のために、従来の炭素質吸着材である活性炭（*1）、活性炭繊維（*2）、高比表面積活性炭（*3）についても、比表面積、細孔容量、密度、細孔形状、細孔径分布を示した。

10

表 2

炭素質吸着材	比表面積 (m^2/g)	細孔容量 (ml/g)	密度 (g/ml)	細孔形状	細孔径分布
和光純薬活性炭 (公証スペック) *1	12000 (500-1000)	0.86	(1.8~2.1)	スリット型	ミクロ孔(2nm 以下)~ メソ孔(2-50nm)まで 広く分布
活性炭繊維 P5 *2	900	0.34	1.91		0.75nm 程度
高比表面積 活性炭 AX21 *3	2400	1.49	1.95		1.3nm 程度 メソ孔も比較的多く分布

*1: 通常の活性炭とみなせるもの。比表面積は測定法が異なるため

*2: 活性炭素繊維の中でも細孔径が小さく、比較的径が均一な細孔を有するもの。

*3: 最も大きな比表面積を有する活性炭の一つ

表 2 における活性炭 (* 1) は、最も一般的であるとみなせる活性炭である。その比表面積は公証スペックであって、測定法が異なるために単純比較できないが、() 内に表 1 と同じ測定法で得られると予想される
5 数値を記した。活性炭繊維 (* 2) は、各種の活性炭繊維の中でも細孔径が比較的小さくて均一であるとされているものである。高比表面積活性炭 (* 3) は、最も大きな比表面積を有する活性炭の一つである。

表 1 より、処理温度を高くするにつれて、閉孔容積が減少して比表面積および細孔容積が増加しており、酸化処理を施すことでカーボンナノ
10 チューブに細孔が開口されることが示された。

(実施例 2)

様々な直径の分子を用い、実施例 1 と同様の NH_0 , NH_{300} , NH_{350} , NH_{420} の分子ふるい効果を調べた。

非吸着物質の分子としては、分子形状がほぼ球形であって、分子間に
15 ロンドン分散力のみが作用している、すなわち、優先的な分子間相互作用がない分子であることから、 He , Ar , N_2 , CH_4 , SF_6 および C_{60} を選択した。これらの直径を、後の表 3 に示した。

これらの分子のうち、 He , Ar , N_2 , CH_4 および SF_6 について等温吸着試験を行い、その結果を図 1 および図 2 に示した。

20 図 1 は、 He 、 N_2 、 CH_4 の吸着量から算出した細孔容量について示した図であり、酸化処理を行っていない NH_0 ほとんど分子を吸着しなかった。そして、たとえば、 NH_{300} は、 He の吸着量が多いが N_2 の吸着量が少なく、 CH_4 の吸着量がさらに少ない。すなわち、ガス種により吸着能が異なることが確認された。また、処理温度が高くなる
25 につれて全てのガス種の吸着量は増加した。

図 2 (a) ~ (d) は、それぞれ Ar , N_2 , CH_4 および SF_6 の力

ーボンナノホーンの内部への吸着に関する吸着等温線を示したものである。このカーボンナノホーンの内部に吸着された各分子の量は、カーボンナノホーン全体に吸着された分子の量から、開口のないカーボンナノホーン（NH0）に吸着された分子量を差し引いて得た値である。図中の
5 マーカーは、丸がNH300、四角がNH350、三角がNH420についての値を示している。

以上の等温吸着のデータから、それぞれの分子が入ることができるカーボンナノホーン内部の細孔容積を算出し、表4に示した。なお細孔容積の算出には、吸着特性に線形性があるヘンリー型の等温吸着式を基にした。また、C₆₀の細孔容積については、透過型電子顕微鏡（TEM）像から概算した値である。
10

表 3







treated temperature	closed pore	pore volume					
		He	Ar	N ₂	CH ₄	SF ₆	C ₆₀
		0.2602	0.335	0.3632	0.3721	0.525	0.92
		(nm)					
							
NH	ml mg ⁻¹	ml mg ⁻¹	ml mg ⁻¹	ml mg ⁻¹	ml mg ⁻¹	ml mg ⁻¹	ml mg ⁻¹
NH0	0.36	0	0	0	0	0	0
NH300	0.12	0.24	0.09	0.09	0.09	0	0
NH350	0.10	0.26	0.26	0.26	0.19	0.17	0
NH420	0.05	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31

表4より、NH300は、Heを内部に吸着しやすく、またAr、N₂およびCH₄を内部に吸着するものの、C₆₀およびSF₆を全く吸着しないことがわかった。また、300℃での酸化処理によりNH300に設けられた開口は、0.26～0.525 nmの範囲にあることが示
15

された。

NH350は、C₆₀を全く内部に吸着せず、He, Ar, N₂, CH₄およびSF₆を内部に吸着することがわかった。すなわち、350℃での酸化処理によりNH350に設けられた開口は、0.525~0.

5 92nmの範囲にあることが示された。

さらにNH420は、He, Ar, N₂, CH₄, SF₆およびC₆₀の全ての分子をその内部に吸着できることがわかった。すなわち、420℃での酸化処理によりNH420に設けられた開口は、0.92nmよりも大きいことが示された。

10 これらの結果から、カーボンナノホーン集合体の酸化処理温度を高くすることにより、カーボンナノホーン吸着材開口径を用意に制御できることが示された。そして、酸化処理の条件を制御することにより、開口径よりも小さい大きさの分子を選択的に吸着できることが分かった。すなわち、この出願の発明のカーボンナノホーン吸着材は、酸化処理条件

15 を制御することで、所望の分子サイズの分子を選択的に吸着できることがわかった。また、カーボンナノホーン吸着材を組み合わせることで、分子ふるいを実現することが示された。

さらに、この出願の発明によると、700℃以下の酸化処理で、またこの実施例の場合は420℃以下という比較的低温の酸化処理で分子ふるいを実現することができ

20 ることが示された。また、nmオーダーの微細な分子ふるいを実現することができる。これは従来の分子ふるいでは実現できないものである。

この分子ふるい効果は人間の体内でのドラッグデリバリーに有用となる可能性がある。

25 もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

産業上の利用分野

- 以上詳しく説明した通り、この発明によって、高温処理が不要であり、軽量で化学的に安定であって、分子ふるい効果により分子を選択吸着することができる新しいカーボンナノホーン吸着材とその製造方法が提供される。
- 5

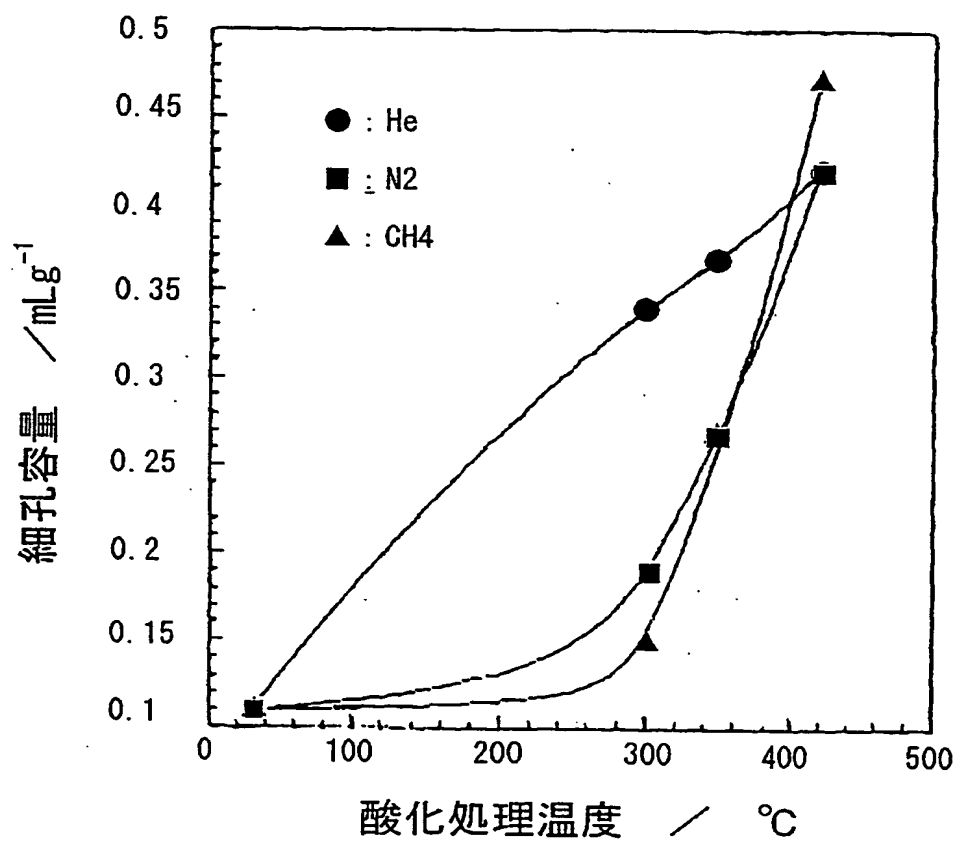
請求の範囲

1. 単層カーボンナノホーン集合体からなる吸着材であって、単層カーボンナノホーンの壁部および先端部に細孔が径を制御されて開口されていることを特徴とするカーボンナノホーン吸着材。
5
2. 細孔径が0.1～3 nmの間で制御されていることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノホーン吸着材。
3. 細孔径が0.26～0.525 nmの範囲内に制御されていることを特徴とする請求項1または2記載のカーボンナノホーン吸着材。
- 10 4. 細孔径が0.525～0.92 nmの範囲内に制御されていることを特徴とする請求項1または2記載のカーボンナノホーン吸着材。
5. 細孔径が0.92 nm以上に制御されていることを特徴とする請求項1または2記載のカーボンナノホーン吸着材。
6. 単層カーボンナノホーン集合体を酸化条件を制御して酸化処理することで、単層カーボンナノホーンの壁部および先端部に径を制御して細孔を開口することを特徴とするカーボンナノホーン吸着材の製造方法。
15
7. 酸化処理条件を、酸素圧力0～760 Torr、処理温度250～700℃、処理時間0～120分の範囲で制御することを特徴とする請求項6記載のカーボンナノホーン吸着材の製造方法。
- 20 8. 酸化処理条件を、酸素圧力760 Torr、処理温度300℃に制御することを特徴とする請求項6または7記載のカーボンナノホーン吸着材の製造方法。
9. 酸化処理条件を、酸素圧力760 Torr、処理温度350℃に制御することを特徴とする請求項6または7記載のカーボンナノホーン
25 吸着材の製造方法。
10. 酸化処理条件を、酸素圧力760 Torr、処理温度420℃に

制御することを特徴とする請求項 6 または 7 記載のカーボンナノホーン吸着材の製造方法。

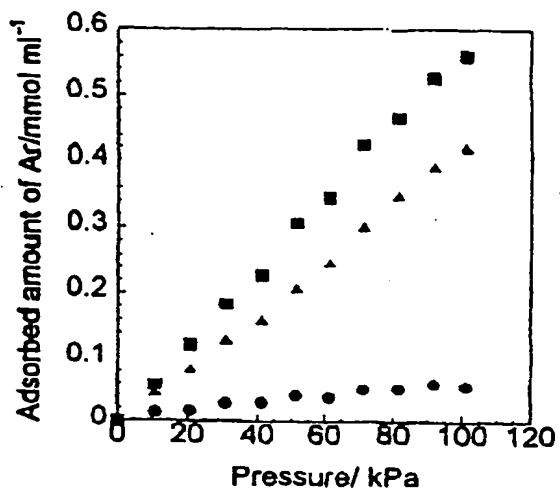
11. 酸化処理が、酸化作用を有する酸溶液中での加熱であることを特徴とする請求項 3 記載のカーボンナノホーン吸着材の製造方法。

図 1

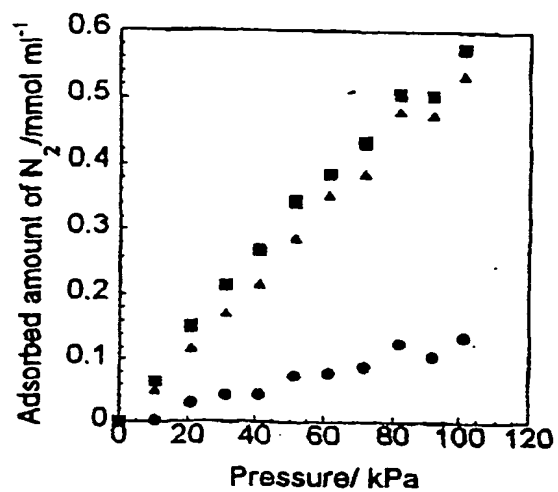


【図2】

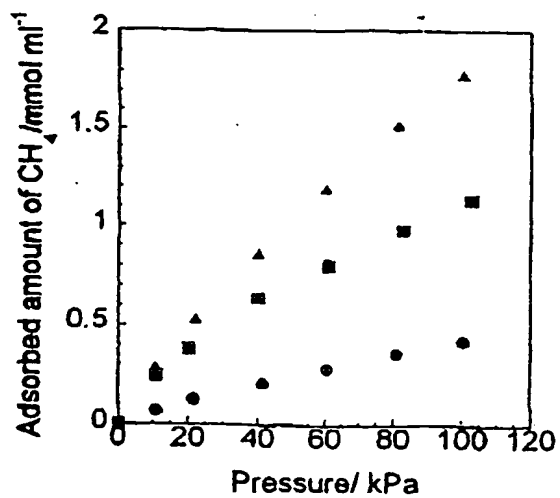
a



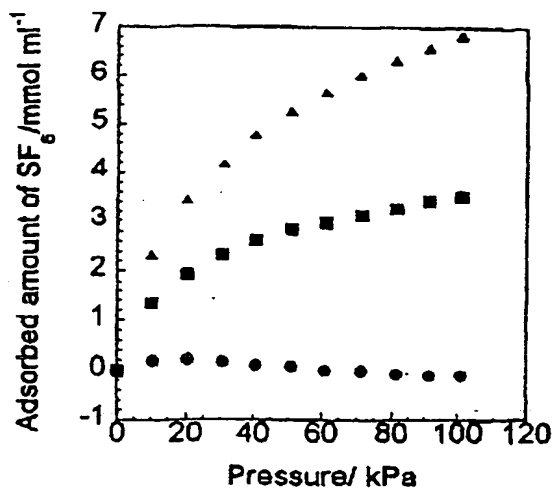
b



c



d



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B01J20/20, C01B31/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B01J20/20, C01B31/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	K. Murata, et al., Pore Structure of single-wall carbon nanohorn aggregates, Chemical Physics Letters, 2000, Vol.331, No.1, pages 14 to 20	1-11
P,X	K. MURATA, et al., Molecular Potential Structures of Heat-Treated Single-Wall Carbon Nanohorn Assemblies, J. Phys. Chem. B, 2001, Vol.105, No.42, pages 10210 to 10216 especially pages 10213 to 10216	1-11
P,X	JP 2001-64004 A (Japan Science and Technology Corp., et al.), 13 March, 2001 (13.03.01), Claims; example 2; Fig. 5 (Family: none)	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 April, 2002 (24.04.02)		Date of mailing of the international search report 21 May, 2002 (21.05.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ B01J20/20, C01B31/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ B01J20/20, C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1922-1996

日本国公開実用新案公報1971-2002

日本国登録実用新案公報1994-2002

日本国実用新案登録公報1996-2001

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	K. Murata, et al., Pore Structure of single-wall carbon nanohorn aggregates, Chemical Physics Letters, 2000, vol. 331, No. 1, pp.14-20	1-11
PX	K. Murata, et al., Molecular potential Structures of Heat-Treated Single-Wall Carbon Nanohorn Assemblies, J. Phys. Chem. B, 2001, Vol. 105, No. 42, pp. 10210-10216 especially pages 10213 to 10216	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.04.02

国際調査報告の発送日

21.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 泰三

4Q 9040

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2001-64004 A (科学技術振興事業団 外2名) 2001. 03. 13、特 許請求の範囲、実施例2、図5 (ファミリーなし)	1 - 1 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.